

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-040937

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 08-209228

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 18.07.1996

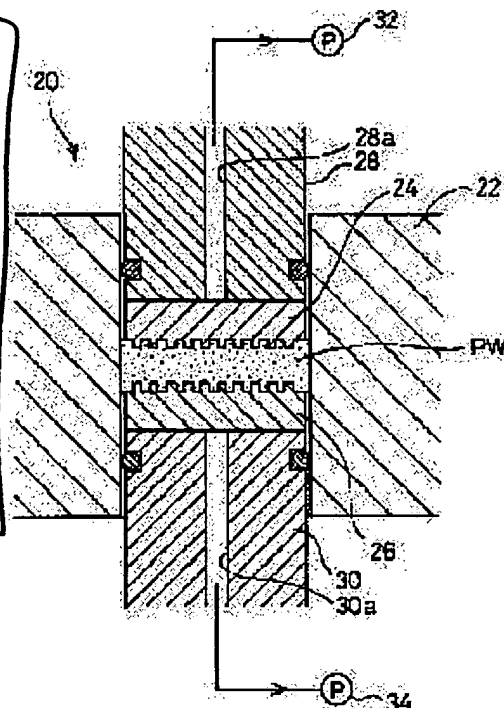
(72)Inventor : MIZUNO SEIJI

(54) MANUFACTURE OF COLLECTOR FOR FUEL CELL, AND MANUFACTURING DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a good quality collector on which separation and a swelling are not caused by performing compression molding without leaving bubbles in a material.

SOLUTION: Thermally expansive graphite powder PW being a collector material is set between an upper die 24 and a lower die 26. Afterwards, vacuum pumps 32 and 34 are put in an ON condition, and pressure reduction in a cavity part surrounded by the upper die 24, the lower die 26 and a die 22 is started. Then, an upper slide 28 is moved downward, and a lower slide 30 is moved upward, and pressure is applied to the upper die 24 and the lower die 26, and compression molding is performed on the thermally expansive graphite powder PW. In this way, the compression molding is performed while reducing pressure from the cavity part, and a current collecting body is formed. As a result, the compression molding can be performed without leaving bubbles in the thermally expansive graphite powder PW.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the charge collector for fuel cells characterized by having the process which performs compression molding depended on a described [above] type in the manufacture method of the charge collector for fuel cells of manufacturing the charge collector for fuel cells by filling up the interior of the mold for fabrication with charge collector material, and pressing the aforementioned charge collector material with this mold, decompressing the interior of a described [above] type.

[Claim 2] The manufacture method of the charge collector for fuel cells characterized by providing the following of pressing charge collector material and manufacturing the charge collector for fuel cells The process which presses the aforementioned charge collector material with this 1st mold, filling up the interior of the 1st mold for fabrication of a predetermined configuration with the aforementioned charge collector material, and decompressing the interior of this 1st mold The process which forms the aforementioned charge collector by being filled up with the material fabricated according to the aforementioned process inside the 2nd mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector, and pressing the material concerned with the 2nd mold of the above

[Claim 3] The manufacturing installation of the charge collector for fuel cells which is characterized by providing the following and which presses charge collector material and manufactures the charge collector for fuel cells A compression means to press the aforementioned charge collector material with a described [above] type where it had the mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector and the interior of a described [above] type is filled up with the aforementioned charge collector material A reduced pressure means to decompress the interior of a described [above] type at the time of execution of compression molding by the aforementioned compression means

[Claim 4] The aforementioned heights are the manufacturing installations of the charge collector for fuel cells with which it has the draught from which a taper angle becomes 10 degrees or more further, and the tip section with the corner of an R 0.2mm or more by being the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells according to claim 3, and the aforementioned charge collector material's being the material containing a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder, and equipping a described [above] type with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector.

[Claim 5] The aforementioned heights are the manufacturing installations of the charge collector for fuel cells with which it has the draught from which a taper angle becomes 15 degrees or more further, and the tip section with the corner of an R 0.3mm or more by being the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells according to claim 3, and the aforementioned charge collector material's being a material which has natural-graphite powder and a binder, and equipping a described [above] type with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector.

[Claim 6] The manufacturing installation of the charge collector for fuel cells which is characterized by providing the following and which presses charge collector material and manufactures the charge collector for fuel cells A 1st compression means to press the aforementioned charge collector material with the 1st mold of the above where it had the 1st mold for fabrication of a predetermined configuration and the interior of the 1st mold of the above is filled up with the aforementioned charge collector material A reduced pressure means to decompress the interior of the 1st mold of the above at the time of execution of compression molding by the aforementioned 1st compression means A 2nd compression means to press the material which was equipped with the 2nd mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector, and was fabricated by the aforementioned 1st compression means with the 2nd mold of the above in the state where it set to the interior of the 2nd mold of the above

[Claim 7] The aforementioned heights are the manufacturing installations of the charge collector for fuel cells with which it has the draught from which a taper angle becomes 10 degrees or more further, and the tip section with the corner of an R 0.2mm or more by being the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells according to claim 6, and the aforementioned charge collector material's being the material containing a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder, and equipping the 2nd mold of the above with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector.

[Claim 8] The aforementioned heights are the manufacturing installations of the charge collector for fuel cells with which it has the draught from which a taper angle becomes 15 degrees or more further, and the tip section with the corner of an R 0.3mm or more by being the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells according to claim 6, and the aforementioned charge collector material's being a material which has natural-graphite powder and a binder, and equipping

the 2nd mold of the above with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the manufacture method of the charge collector for fuel cells and manufacturing installation which manufacture the charge collector with which a fuel cell is equipped by pressing charge collector material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell is known as equipment which changes into electric energy conventionally the energy which fuel has directly. While a fuel cell arranges the electrode of a couple on both sides of an electrolyte film, it contacts the oxygen content gas which fuel gas, such as hydrogen, is contacted on the front face of one electrode, and contains oxygen on the front face of the electrode of another side, and it is made to usually take out electrical energy from inter-electrode using the electrochemical reaction which occurs at this time. A fuel cell can take out electrical energy at high efficiency, as long as fuel gas and oxygen content gas are supplied.

[0003] By the way, such a fuel cell is carrying out two or more laminatings of the zygote which consists of an electrolyte film and an electrode of a couple, and has realized high power. For this reason, a fuel cell usually arranges the member called charge collector to the boundary of a zygote and a zygote, and makes it the structure which carries out the series connection of two or more zygotes.

[0004] Such a charge collector fills up a mold with it by being made from a thermal-expansion graphite, and is manufactured by putting a pressure on the mold (JP,59-75562,A). The charge collector which is excellent in electrical conductivity, corrosion resistance, and thermal conductivity, and fills gas impermeability by this manufacture method is manufactured.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, at the aforementioned Prior art, a good charge collector was not able to be manufactured by the following reasons. because, the thermal-expansion graphite used as the material of a charge collector -- ** -- since it is a high powdered thing, in case a mold is filled up with material, a foam will surely be generated in material. For this reason, while the foam had been left behind, material will be pressed, a front face blisters or the manufactured charge collector exfoliates in layers.

[0006] The manufacture method of the charge collector for fuel cells this invention and the manufacturing installation aim at manufacturing the good charge collector which was made in view of such a problem and has neither the ablation resulting from the foam having been left behind, nor bulging.

[0007]

[A The means for solving a technical problem, and its operation and effect] The composition shown below was taken as a The means for solving a technical problem mentioned above.

[0008] The manufacture method of the charge collector for fuel cells the 1st invention is characterized by having the process which performs compression molding depended on a described [above] type, decompressing the interior of a described above] type in the manufacture method of the charge collector for fuel cells of manufacturing the charge collector for fuel cells, by filling up the interior of the mold for fabrication with charge collector material, and pressing the aforementioned charge collector material with this mold.

[0009] According to this composition, compression molding can be performed, without leaving a foam to the charge collector material with which the interior of a mold is filled up, since compression molding with a mold is performed decompressing the interior of a mold. For this reason, a charge collector without ablation or bulging can be manufactured.

[0010] The manufacture method of the charge collector for fuel cells the 2nd invention In the manufacture method of the charge collector for fuel cells of pressing charge collector material and manufacturing the charge collector for fuel cells The process which presses the aforementioned charge collector material with this 1st mold, filling up the interior of the 1st mold for fabrication of a predetermined configuration with the aforementioned charge collector material, and decompressing the interior of this 1st mold, It is characterized by having the process which forms the aforementioned charge collector by being filled up with the material fabricated according to the aforementioned process inside the 2nd mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector, and pressing the material concerned with the 2nd mold of the above.

[0011] According to this composition, compression molding can be performed, without leaving a foam to the charge collector material with which the interior of the 1st mold is filled up, since it is carrying out decompressing the interior of the 1st mold

at the first process. For this reason, the charge collector manufactured through the first process and a next process has neither ablation nor bulging. Moreover, although according to this composition high-pressure pressurization with the 1st mold becomes difficult when the 1st mold is used as a porous mold for reduced pressure, high pressure compression molding becomes possible by pressing charge collector material at two processes like this composition. For this reason, improvement in the restoration nature of a charge collector can be aimed at.

[0012] The manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of the 3rd invention In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells which presses charge collector material and manufactures the charge collector for fuel cells It is characterized by having a mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector, and having a compression means to press the aforementioned charge collector material with a described above] type where the interior of a described [above] type is filled up with the aforementioned charge collector material, and a reduced pressure means to decompress the interior of a described [above] type at the time of execution of compression molding by the aforementioned compression means.

[0013] According to this composition, the interior of a mold is decompressed by the reduced pressure means with execution of compression molding by the compression means. For this reason, compression molding can be performed, without leaving a foam to the charge collector material with which the interior of a mold is filled up. Therefore, a charge collector without ablation or bulging can be manufactured.

[0014] In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of invention of the above 3rd, the aforementioned charge collector material is the material containing a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder, a described [above] type can be equipped with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector, and the aforementioned heights can be further considered as composition equipped with the draught from which a taper angle becomes 10 degrees or more, and the tip section with the corner of an R 0.2mm or more.

[0015] According to this composition, poor generating at the time of releasing from mold of [at the time of using the material which contains a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder as a charge collector material] can be prevented. Therefore, improvement in the moldability of a charge collector can be aimed at.

[0016] In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of invention of the above 3rd, the aforementioned charge collector material is a material which has natural-graphite powder and a binder, a described [above] type can be equipped with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector, and the aforementioned heights can be further considered as composition equipped with the draught from which a taper angle becomes 15 degrees or more, and the tip section with the corner of an R 0.3mm or more.

[0017] According to this composition, poor generating at the time of releasing from mold of [at the time of using the material which has natural-graphite powder and a binder as a charge collector material] can be prevented. Therefore, improvement in the moldability of a charge collector can be aimed at.

[0018] The manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of the 4th invention In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells which presses charge collector material and manufactures the charge collector for fuel cells A 1st compression means to press the aforementioned charge collector material with the 1st mold of the above where it had the 1st mold for fabrication of a predetermined configuration and the interior of the 1st mold of the above is filled up with the aforementioned charge collector material, A reduced pressure means to decompress the interior of the 1st mold of the above at the time of execution of compression molding by the aforementioned 1st compression means, It is characterized by having the 2nd mold for fabrication corresponding to the configuration of the aforementioned charge collector, and having a 2nd compression means to press the material fabricated by the aforementioned 1st compression means with the 2nd mold of the above in the state where it set to the interior of the 2nd mold of the above.

[0019] According to this composition, compression molding can be performed, without leaving a foam to the charge collector material with which the interior of the 1st mold is filled up, since compression molding with the 1st mold is performed by the 1st compression means, decompressing the interior of the 1st mold. the [for this reason, / the 1st compression means and] -- pass 2 compression meanses -- the charge collector manufactured has neither ablation nor bulging Moreover, although according to this composition high-pressure pressurization with the 1st mold becomes difficult when the 1st mold is used as a porous mold for reduced pressure, high pressure compression molding becomes possible by pressing charge collector material by two compression meanses like this composition. For this reason, improvement in the restoration nature of a charge collector can be aimed at.

[0020] In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of invention of the above 4th, the aforementioned charge collector material is the material containing a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder, the 2nd mold of the above can be equipped with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector, and the aforementioned heights can be further considered as composition equipped with the draught from which a taper angle becomes 10 degrees or more, and the tip section with the corner of an R 0.2mm or more.

[0021] According to this composition, poor generating at the time of releasing from mold the 2nd mold at the time of using the material which contains a thermal-expansion graphite powder or a thermal-expansion graphite powder as a charge collector material can be prevented. Therefore, improvement in the moldability of a charge collector can be aimed at.

[0022] In the manufacturing installation of the charge collector for fuel cells of invention of the above 4th, the aforementioned charge collector material is a material which has natural-graphite powder and a binder, the 2nd mold of the above can be equipped with the heights for forming a slot in the aforementioned charge collector, and the aforementioned heights can be further considered as composition equipped with the draught from which a taper angle becomes 15 degrees or more, and the

tip section with the corner of an R 0.3mm or more.

[0023] According to this composition, poor generating at the time of releasing from mold the 2nd mold at the time of using the material which contains natural-graphite powder and a binder as a charge collector material can be prevented. Therefore, improvement in the moldability of a charge collector can be aimed at.

[0024]

[Embodiments of the Invention] In order to clarify further composition and an operation of this invention explained above, the suitable example of this invention is explained below.

[0025] First, the composition of the solid-state macromolecule type fuel cell 10 which used the charge collector manufactured by the manufacture method of the charge collector for fuel cells as the 1st example is explained previously. Drawing 1 is structural drawing of this solid-state macromolecule type fuel cell 10. As shown in this drawing, the solid-state macromolecule type fuel cell 10 is equipped with the electrolyte film 11, the cathode 12 as a gas diffusion electrode and anode 13 which are made into a sandwich structure on both sides of this electrolyte film 11 from both sides, and the charge collector 15 which forms the passage of material gas and fuel gas with a cathode 12 and an anode 13, inserting this sandwich structure from both sides.

[0026] The electrolyte film 11 is the ion exchange membrane formed by polymeric materials, for example, a fluorine system resin, and shows good electric conductivity according to a damp or wet condition. Here, brand-name Nafion (Nafion) by U.S. E.I. du Pont de Nemours & Co. is used. The cathode 12 and the anode 13 are formed of the carbon cross woven with the thread which consists of a carbon fiber, and the carbon powder which supported the alloy which consists of the platinum as a catalyst or platinum, and other metals is applied to the front face of this carbon cross.

[0027] The carbon powder which supported platinum is created by the following methods. Chloroplatinic-acid solution and a sodium thiosulfate are mixed and the solution of a sulfurous-acid platinum complex is obtained. Stirring this solution, hydrogen peroxide solution is carried out under **, and the platinum particle of colloid is deposited in solution. next, the carbon black (for example, Vulcan XC-72 (trademark of U.S. CABOT) and a DIN -- a turnip -- adding a rack (trademark of DENKI KAGAKU KOGYO K.K.), it stirs and the platinum particle of colloid is made to adhere on the surface of carbon black) used as support Next, after separating suction filtration or the carbon black to which pressure filtration was carried out and the platinum particle adhered and washing a solution repeatedly by deionized water (pure water), it is made to dry completely at a room temperature.

[0028] Next, after a crusher grinds the condensed carbon black, while returning the platinum on carbon black in hydrogen-reduction atmosphere by heating at 250 degrees C - 350 degrees C for about 2 hours, remaining chlorine is removed completely and the carbon powder which supported platinum is completed. Here, to the weight of carbon black, as the weight of platinum is set to 20 [%] (% of the weight), it is making.

[0029] The charge collector 15 is formed with the carbon plate of the substantia compacta. Hydrogen content gas-passageway 15b which two or more ribs prolonged the shape of a straight line and in the shape of a grid are formed in the charge collector 15, and forms oxygen content gas-passageway 15a which makes the passage of the oxygen content gas which is material gas on this rib and the front face of a cathode 12, and makes the passage of the mixed gas of the hydrogen gas and the steam which are fuel gas on the above-mentioned rib and the front face of an anode 13 is formed. In addition, the manufacture method of this charge collector 15 is explained in detail a back forge fire.

[0030] The electrolyte film 11 explained above, a cathode 12, an anode 13, and a charge collector 15 are the composition of the single cell of the solid-state macromolecule type fuel cell 10, in fact, two or more set (drawing 1 2 sets) laminating of a charge collector 15, a cathode 12, the electrolyte film 11, an anode 13, and the charge collector 15 is carried out to this order, and the solid-state macromolecule type fuel cell 10 is constituted. In addition, the charge collector located in the joint of two cells which adjoin mutually equips one field with oxygen content gas-passageway 15a, equips the field of another side with hydrogen content gas-passageway 15b, and serves as the passage of the cell of both sides with one charge collector.

[0031] The manufacture method of the charge collector 15 of the solid-state macromolecule type fuel cell 10 of such composition is explained in detail hereafter. In addition, this charge collector 15 is manufactured considering the powder of the thermal-expansion graphite manufactured as follows as a material. The graphite powder of the shape of a natural piece of phosphorus is prepared, this graphite powder is dipped in a concentrated sulfuric acid, concentrated nitric acid, a mixed acid, etc., and wet oxidation of the graphite powder is carried out. Then, if rapid heating of this graphite powder is carried out at the elevated temperature more than 900 [**], the distance between the layers in the crystalline structure of graphite will expand 50 to 500 times, and the powder of the thermal-expansion graphite of bulk density 0.005-0.05 [g/cm²] will be formed. A charge collector 15 is manufactured by being made from this thermal-expansion graphite powder.

[0032] Drawing 2 is the block diagram showing the cross-section configuration of the press fixture 20 as a charge collector manufacturing installation used for manufacture of the charge collector 15. As shown in drawing 2, the press fixture 20 is equipped with the cartridge-like die 22, the punch 24 and female mold 26 which are inserted in this die 22, the upper slide 28 which is fixed to a punch 24 and moves a punch 24 up and down, and the lower slide 30 which is fixed to female mold 26 and moves female mold 26 up and down.

[0033] A punch 24 and female mold 26 are porous types (a pore diameter 7 [about] [μm], porosity 25 [%]) of sintering metal, and have the configuration of the press side corresponding to the configuration of a charge collector 15. That is, since the rib which constitutes oxygen content gas-passageway 15a and hydrogen content gas-passageway 15b is formed, the press side of a punch 24 and female mold 26 equips a charge collector 15 with the heights 24a and 26a for forming this rib. In addition, as shown in drawing 3, the taper angle theta of a draught portion is 10 degrees or more (this example 20 degrees),

and R R of the corner of the tip section of these heights 24a and 26a is more than 0.2 [mm] (this example 0.2 [mm]).

[0034] It connects with the move mechanism which is not illustrated and the upper slide 28 and the lower slide 30 move up and down. Consequently, the punch 24 and female mold 26 which were fixed at the nose of cam of the upper slide 28 and the lower slide 30 are pushed, and the thermal-expansion graphite powder set between a punch 24 and female mold 26 is pressed. The breakthroughs 28a and 30a for degassing prolonged in the direction of a vertical axis are formed in the upper slide 28 and the lower slide 30, respectively. Vacuum pumps 32 and 34 are connected to both the breakthroughs 28a and 30a, respectively, and the cavity section surrounded with a punch 24, female mold 26, and a die 22 is decompressed by driving these vacuum pumps 32 and 34 from the punch 24 which touches the other end of both the breakthroughs 28a and 30a, and female mold 26. In addition, since it is a porous type as mentioned above although a punch 24 and female mold 26 do not have the breakthrough, reduced pressure of the above-mentioned cavity section can be decompressed from the whole front face of a punch 24 and female mold 26.

[0035] Moreover, O rings 36 and 37 which seal the sliding section are formed in the upper slide 28 and the lower slide 30.

[0036] The manufacture method of the charge collector 15 using the press fixture 20 constituted as mentioned above is explained in detail below. Drawing 4 is a flow chart which shows the procedure of the manufacture method. As shown in drawing 4, female mold 26 is first set to the predetermined position in a die 22 by moving the lower slide 30 up (Step S100). Here, a predetermined position is a position where the front face of female mold 26 comes to a low position a little from the lengthwise center of a die 22, and is a position shown with the dashed line of drawing 2. Subsequently, the thermal-expansion graphite powder which is charge collector material is placed on female mold 26 (Step S110), and a punch 24 is set to the predetermined position in a die 22 (Step S120). Here, a predetermined position is a position where a thermal-expansion graphite powder is lightly put by the punch 24 and female mold 26, and is a position shown with the dashed line of drawing 2.

[0037] Then, a vacuum pump 32 and a vacuum pump 34 are made into an ON state, and reduced pressure of the cavity section surrounded with a punch 24, female mold 26, and a die 22 is started (Step S130). Then, processing which presses a thermal-expansion graphite powder is performed by moving the lower slide 30 for the upper slide 28 up caudad, and putting a pressure on a punch 24 and female mold 26 (Step S140). The state of the press fixture 20 at this time was shown in drawing 5. As shown in drawing 5, the thermal-expansion graphite powder PW is pressed by a punch 24 and female mold 26.

[0038] In this compression-molding processing, the pressure more than 2 [ton/cm²] is put. Moreover, in the midst of this compression-molding processing, reduced pressure of the cavity section between a punch 24 and female mold 26 is made by the vacuum pumps 32 and 34 which would be in the ON state at Step S130. Vacuum pumps 32 and 34 are operated so that the degree of vacuum of the cavity section at this time may become below the compressibility Px760 [torr]. Here, compressibility P is broken by voidage before fabricating the voidage after fabrication.

[0039] It returns to drawing 4, and after compression-molding processing is completed at Step S140, vacuum pumps 32 and 34 are made into an OFF state after that (Step S150), and the process of this manufacture method is ended. Consequently, the charge collector 15 equipped with the rib of the shape of a straight line which constitutes oxygen content gas-passageway 15a and hydrogen content gas-passageway 15b is manufactured from a thermal-expansion graphite powder.

[0040] As explained in full detail above, in this 1st example, compression-molding processing by the punch 24 and female mold 26 is performed, decompressing the cavity section surrounded by a punch 24, female mold 26, and the die 22 with vacuum pumps 32 and 34. For this reason, compression molding can be performed, without leaving a foam in the thermal-expansion graphite powder which is charge collector material. If a foam remains in material conventionally, although the foam more than the atmospheric pressure confined after unmolding and in the interior of a Plastic solid expands, a front face will blister or a Plastic solid will exfoliate in layers, since compression generation can be carried out without leaving a foam as mentioned above, the charge collector 15 without surface bulging or ablation can be manufactured.

[0041] Moreover, improvement in pressurization speed can also be aimed at by performing compression molding, decompressing, as mentioned above. Consequently, the effect that the forming cycle time can be shortened sharply also does so.

[0042] Moreover, in this example, as mentioned above, when the compacting pressure has become more than 2 [ton/cm²], Plastic-solid density will be in a saturation state mostly, and as shown in drawing 6, a value also with good flexural strength is shown.

[0043] The 2nd example of this invention is explained below. The forming method of the charge collector 15 used for the solid-state macromolecule type fuel cell 10 is different from the 1st example about the fuel cell of the composition as the solid-state macromolecule type fuel cell 10 of the 1st example with this 2nd same example.

[0044] The manufacture method of the charge collector in this 2nd example fabricates by the pressing operation of 2 times of the pressing operation of the 1st step of low and the 2nd step of pressing operation with a high compacting pressure of a compacting pressure comparatively rather than is fabricated by the pressing operation of 1 time like the 1st example.

[0045] Drawing 7 is a flow chart which shows the procedure of the manufacture method of the charge collector of this 2nd example. As shown in drawing 7, the process of this manufacture method is equipped with the 1st step of pressing operation, and the 2nd step of pressing operation. If processing is started, first, it will move to the 1st step of pressing operation, and the 1st press fixture used by the 1st step of the pressing operation will be prepared (Step S200). Although the state where used this 1st press fixture 310 for drawing 8, and press compression of the thermal-expansion graphite powder PW was carried out was shown, as shown in this drawing 8, the 1st press fixture 310 is the almost same composition as the press fixture 20 used in the 1st example, and is equipped with a die 322, a punch 324, female mold 326, the upper slide 328, the lower slide 330,

and vacuum pumps 332 and 334. The press side is not a thing corresponding to the configuration of the charge collector which it is going to manufacture like the 1st example, and the point which is different from the press fixture 20 of the 1st example has a punch 324 and female mold 326 in carrying out the configuration of a mere flat surface.

[0046] The 1st press fixture 310 of such composition is used, and Step S100 of the 1st example or the same processing as S150 is performed. First, female mold 326 is set to a predetermined position (Step S210), the thermal-expansion graphite powder PW is placed on female mold 326 (Step S220), and a punch 324 is set to a predetermined position. Subsequently, compression-molding processing is performed, making vacuum pumps 332 and 334 into an ON state (Step S240), and putting a pressure on a punch 324 and female mold 326 (Step S250).

[0047] in addition -- this compression-molding processing -- the pressure below 2 [ton/cm²] -- the pressure of 0.5-1 [ton/cm²] is put preferably in addition, the degree of vacuum of the cavity section decompressed with vacuum pumps 332 and 334 -- the 1st example -- the same -- it is carrying out to below the compressibility Px760 [torr]

[0048] As a result of the 1st step of pressing operation from Step S200 of this composition to Step S250, the thermal-expansion graphite powder PW is pressed and the forming board of a monotonous configuration is formed.

[0049] After the 1st step of processing of a pressing operation is completed, subsequently to the 2nd step of pressing operation, it moves and processing which prepares the 2nd press fixture used by the 2nd step of the pressing operation is performed (Step S260).

[0050] Although the state where used this 2nd press fixture 410 for drawing 9, and press compression of the thermal-expansion graphite powder PW was carried out was shown, as shown in this drawing 9, the 2nd press fixture 410 is equipped with a die 422, a punch 424, female mold 426, the upper slide 428, and the lower slide 430. This 2nd press fixture 410 presses the material inserted into a punch 424 and female mold 426 by the point which is not equipped with the composition which decompresses cavity circles being different as compared with the press fixture 20 of the 1st example, and moving the upper slide 428 and the lower slide 430, putting a pressure on a punch 24 and female mold 26.

[0051] In addition, a punch 424 and female mold 426 are rigid precise high metal mold (for example, mold made from SKD), and have the configuration of the press side corresponding to the configuration of a charge collector 15. Although there are heights for forming a rib in this press side, like [these heights] the 1st example, the taper angle theta of a draught portion is 10 degrees or more (this example 20 degrees), and R R of the corner of the tip section is more than 0.2 [mm] (this example 0.2 [mm]).

[0052] The 2nd press fixture 410 of such composition is used, first, female mold 426 is set to a predetermined position (Step S210), subsequently the board fabricated with the press fixture 310 of the above 1st is placed on female mold 426 (Step S220), and a punch 424 is set to a predetermined position. Consequently, the forming board will be in the state where it was lightly put by the punch 424 and female mold 426. Subsequently, processing which presses the above-mentioned forming board, putting a pressure on a punch 424 and female mold 426 is performed (Step S250). In addition, in this compression-molding processing, the pressure more than 3 [ton/cm²] is put.

[0053] The charge collector 15 equipped with the rib which constitutes a gas passageway is formed by pressing the forming board obtained by the 1st step of pressing operation as a result of the 2nd step of pressing operation from Step S260 of this composition to Step S295.

[0054] As explained in full detail above, the 1st step of pressing operation is performed in this 2nd example, decompressing the cavity section surrounded by a punch 324, female mold 326, and the die 322 with vacuum pumps 332 and 334. For this reason, compression molding is made, without leaving a foam in the thermal-expansion graphite powder PW. Therefore, the charge collector 15 without surface bulging or ablation can be manufactured like the 1st example, further, pressurization speed can be raised and shortening of the forming cycle time can also be aimed at.

[0055] Moreover, in this example, high pressure compression molding becomes possible from fabricating by the pressing operation of 2 times of the pressing operation of the 1st step of low and the 2nd step of pressing operation with a high compacting pressure of a compacting pressure comparatively. That is, the punch 24 and female mold 26 which are used for the 1st press fixture 310 can realize high pressure compression molding like this example by performing high-pressure pressurization more than 3 [ton/cm²] by the 2nd step of pressing operation, although the pressurization more than three [ton/cm²] is difficult on rigidity [be / a porous type / it]. For this reason, the good charge collector 15 with which it filled up enough to the nose of cam of a rib can be fabricated.

[0056] In addition, although there are heights for forming a rib in the press side of a punch 24,424 and female mold 26,426 in the 1st example of the above, and the 2nd example, as these heights were mentioned above, the taper angle theta of a draught portion is 10 degrees or more (this example 20 degrees), and more than 0.2 [mm] (this example 0.2 [mm]) has been R R of the corner of the tip section. By this composition, poor generating at the time of releasing a charge collector 15 from mold can be prevented. Therefore, improvement in the moldability of a charge collector 15 can be aimed at.

[0057] As for R R of the taper angle theta of a draught portion, and the corner of the tip section in the above-mentioned heights, the desirable size is different with the material of a charge collector 15. That is, a desirable size is different like the 1st and 2nd examples with the material using the thermal-expansion graphite powder, and the material which added the binder to natural-graphite powder. Moreover, the desirable size is different with the kind of passage slot which is going to fabricate the above-mentioned taper angle theta in the above-mentioned heights. Namely, as for the above-mentioned taper angle theta, a desirable size is different with the case of the straight slot which consists of straight-line-like ribs like the 1st and 2nd examples, and the case of the grid slot constituted by putting the heights of a cube configuration in order regularly in all directions.

[0058] Based on the above relations, the desirable taper angle θ and desirable R R in each **** were shown in the following table 1.

[0059]

[Table 1]

		熱膨張黒鉛粉末	天然黒鉛粉末 + バインダ
抜きしろの テーパ角 θ	ストレート溝	10度以上	15度以上
	格子溝	15度以上	20度以上
突端部アールR		0.2以上	0.3以上

[0060] By using the punch and female mold which fulfill the conditions shown in this table 1, as mentioned above, the charge collector excellent in the moldability can be manufactured. Moreover, using such a punch and female mold improves the restoration nature of the rib section of a charge collector other than improvement in a moldability, consequently it contributes also to improvement in the buckling strength of the rib section.

[0061] About the charge collector which changed and manufactured the taper angle θ of the draught portions of the punch 424 of the 2nd press fixture 410, and female mold 426 using the method of compression molding shown in the 2nd example, since the amount of bending of the rib when pressing by planar pressure 40 [kg/cm²] was measured, the result was shown in the graph of drawing 10. The passage slot which charge collector material at this time is made into a thermal-expansion graphite powder, and the compacting pressure by the 1st press fixture 310 sets the compacting pressure by the 1 [ton/cm²] and 2nd press fixture 410 to 3 [ton/cm²], and is formed in a charge collector 15 was used as the grid slot of every direction 1 [mm] width of face.

[0062] If the taper angle θ becomes 15 degrees or more when charge collector material is a thermal-expansion graphite powder and a passage slot is a grid slot, as drawing 10 shows, the amount of bending of a rib will become small rapidly.

[0063] the material which added the binder (thermosetting resin) [%] 10 to natural-graphite powder -- charge collector material -- ** -- it carried out, the charge collector was manufactured by the same method (only the compacting pressure by the 2nd press fixture 410 was changed into 1 [ton/cm²]) as the above-mentioned example, and the amount of bending of the rib when pressing by planar pressure 40 [kg/cm²] also about the charge collector was measured Drawing 11 is a graph which shows the measurement result.

[0064] Charge collector material adds a binder 10 [%] to natural-graphite powder, and if the taper angle θ becomes 20 degrees or more when a passage slot is a grid slot, the amount of bending of a rib will become small rapidly, so that this drawing 11 may show.

[0065] These test results shown by drawing 10 and drawing 11 prove that the charge collector which excelled [use / the punch and female mold which fulfill the conditions shown in Table 1] in the buckling strength of the rib section can be fabricated.

[0066] Although some examples of this invention have been explained above, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in the mode which becomes various within limits which are not limited to such an example at all and do not deviate from the summary of this invention. For example, it is good also as composition which manufactures the charge collector which changes to a solid-state macromolecule type fuel cell, and is used for a phosphoric acid type thing or a melting carbonate type fuel cell.

[0067] Moreover, it is good also as composition using the material which changed charge collector material to the thermal-expansion graphite powder, and blended thermosetting resin with the thermal-expansion graphite powder. When performing two steps of pressing operations shown in the 2nd example using the material which blended thermosetting resin with this thermal-expansion graphite powder, in the 1st step of pressing operation, heat-treatment is not given, but is heat-treating by the 2nd step of pressing operation, and is made to harden thermosetting resin.

[0068] Furthermore, a punch 24,324 and female mold 26,326 are changed to the porous type of sintering metal, and it is good also as composition using the porous type made from ceramics.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is structural drawing of the solid-state macromolecule type fuel cell 10 which used the charge collector manufactured by the manufacture method of the 1st example.

[Drawing 2] It is the block diagram showing the cross-section configuration of the press fixture 20 as a charge collector manufacturing installation used for the manufacture method.

[Drawing 3] It is explanatory drawing showing the configuration of the heights formed in a punch 24 and female mold 26.

[Drawing 4] It is the flow chart which shows the procedure of the manufacture method of a charge collector.

[Drawing 5] It is the block diagram showing the cross-section configuration of the press fixture 20 in the state where press compression is performed.

[Drawing 6] It is the graph which shows the relation between a compacting pressure and the flexural strength of a charge collector.

[Drawing 7] It is the flow chart which shows the procedure of the manufacture method of the charge collector of the 2nd example.

[Drawing 8] It is the block diagram showing the cross-section configuration of the 1st press fixture 310 in the state where press compression in the 2nd example is performed.

[Drawing 9] It is the block diagram showing the cross-section configuration of the 2nd press fixture 410 in the state where press compression in the 2nd example is performed.

[Drawing 10] It is the graph which shows change of the amount of bending of the rib when changing the taper angle theta of the draught portion of the heights of a mold about the charge collector manufactured from the thermal-expansion graphite powder.

[Drawing 11] It is the graph which shows change of the amount of bending of the rib when changing the taper angle theta of the draught portion of the heights of a mold to natural-graphite powder about the charge collector manufactured from the material which added the binder.

[Description of Notations]

- 10 -- Solid-state macromolecule type fuel cell
- 11 -- Electrolyte film
- 12 -- Cathode
- 13 -- Anode
- 15 -- Charge collector
- 15a -- Oxygen content gas passageway
- 15b -- Hydrogen gas passage
- 15b -- Hydrogen content gas passageway
- 20 -- Press fixture
- 22 -- Die
- 24 -- Punch
- 26 -- Female mold
- 28 -- Top slide
- 28a, 30a -- Breakthrough
- 30 -- Bottom slide
- 32 34 -- Vacuum pump
- 36 37 -- O ring
- 310 -- 1st press fixture
- 322 -- Die
- 324 -- Punch
- 326 -- Female mold
- 328 -- Top slide
- 330 -- Bottom slide
- 332 334 -- Vacuum pump
- 410 -- 2nd press fixture

422 -- Die
424 -- Punch
426 -- Female mold
428 -- Top slide
430 -- Bottom slide

[Translation done.]

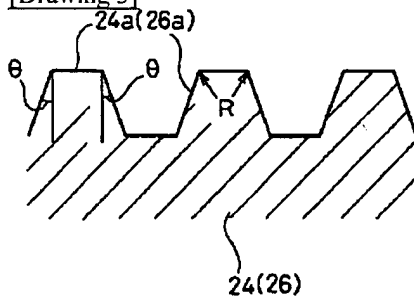
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

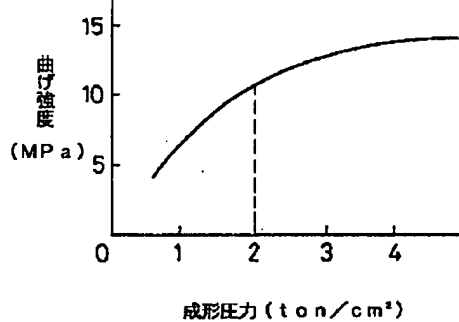
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

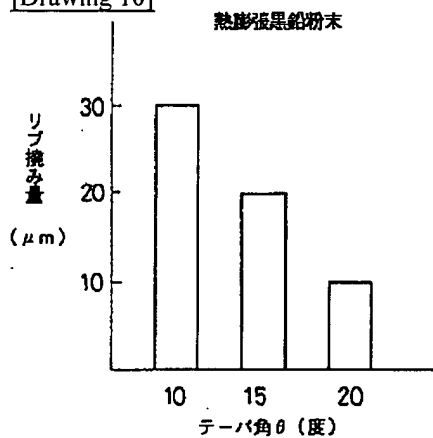
[Drawing 3]



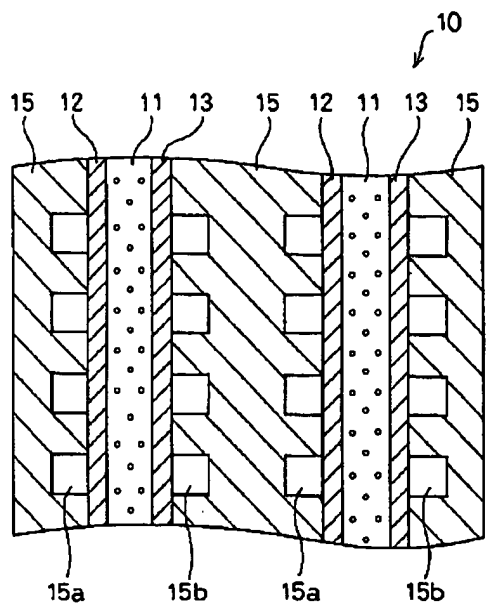
[Drawing 6]



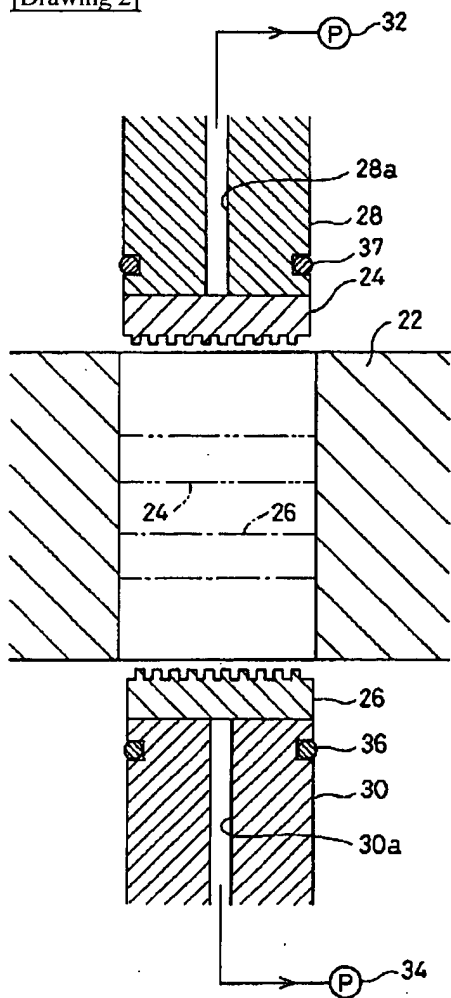
[Drawing 10]



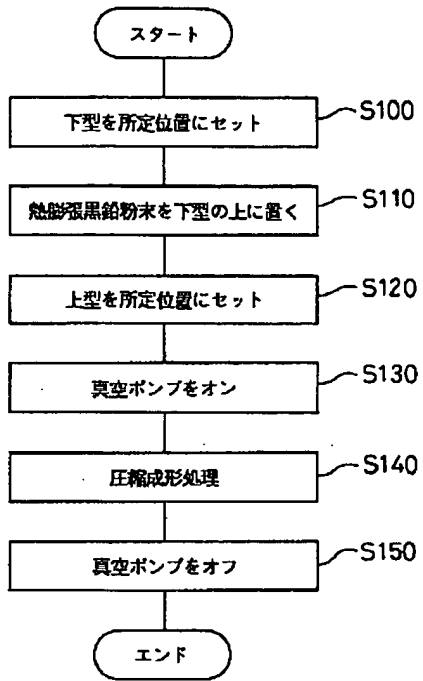
[Drawing 1]



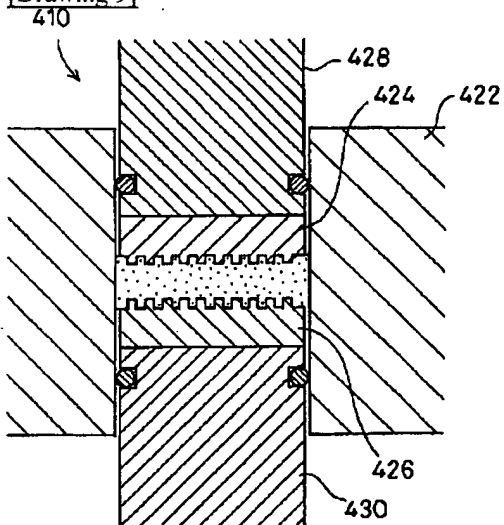
[Drawing 2]



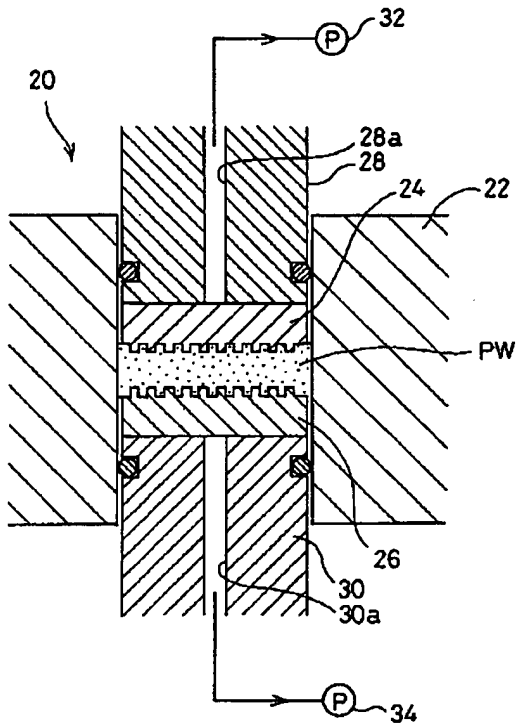
[Drawing 4]



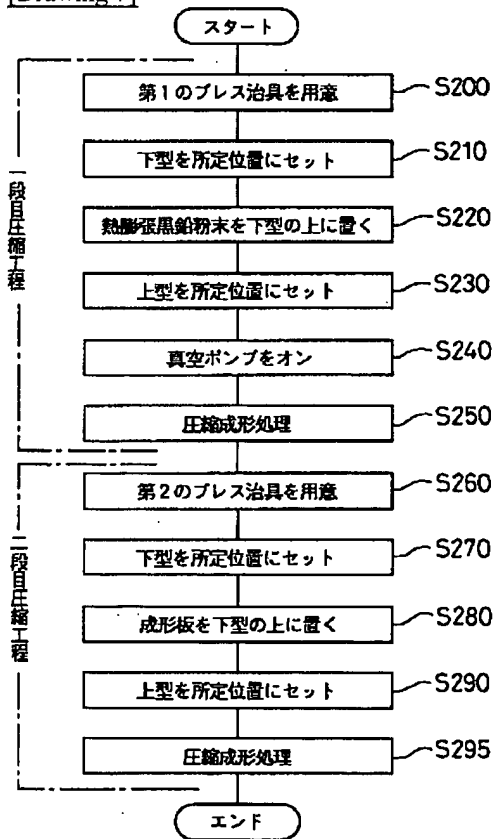
[Drawing 9]



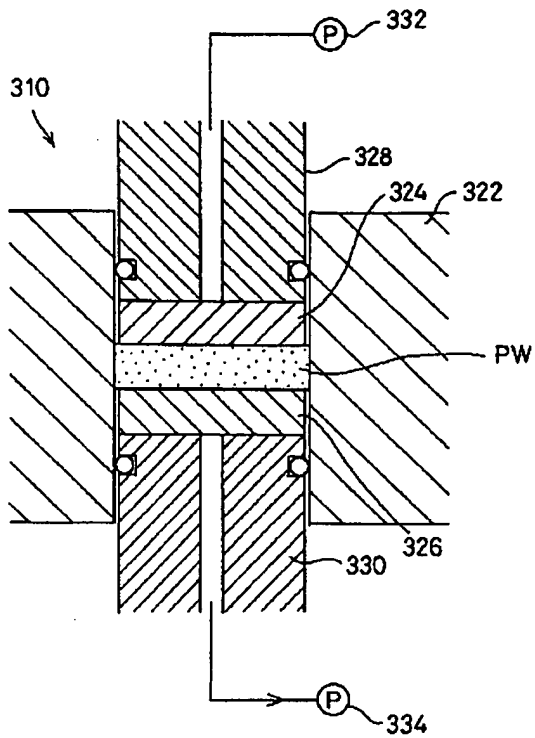
[Drawing 5]



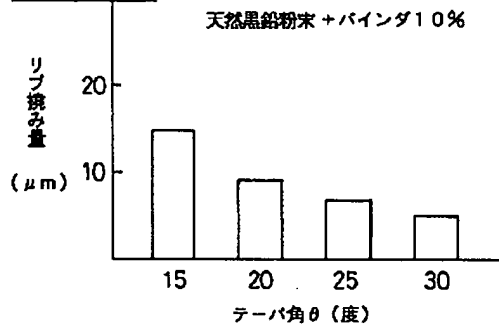
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 11]



[Translation done.]

MANUFACTURE OF COLLECTOR FOR FUEL CELL, AND MANUFACTURING DEVICE
THEREFOR

Patent Number: JP10040937

Publication date: 1998-02-13

Inventor(s): MIZUNO SEIJI

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP

Requested Patent: JP10040937

Application Number: JP19960209228 19960718

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M8/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a good quality collector on which separation and a swelling are not caused by performing compression molding without leaving bubbles in a material.

SOLUTION: Thermally expansive graphite powder PW being a collector material is set between an upper die 24 and a lower die 26. Afterwards, vacuum pumps 32 and 34 are put in an ON condition, and pressure reduction in a cavity part surrounded by the upper die 24, the lower die 26 and a die 22 is started. Then, an upper slide 28 is moved downward, and a lower slide 30 is moved upward, and pressure is applied to the upper die 24 and the lower die 26, and compression molding is performed on the thermally expansive graphite powder PW. In this way, the compression molding is performed while reducing pressure from the cavity part, and a current collecting body is formed. As a result, the compression molding can be performed without leaving bubbles in the thermally expansive graphite powder PW.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-40937

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 8/02

技術表示箇所

Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-209228

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月18日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 水野 誠司

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

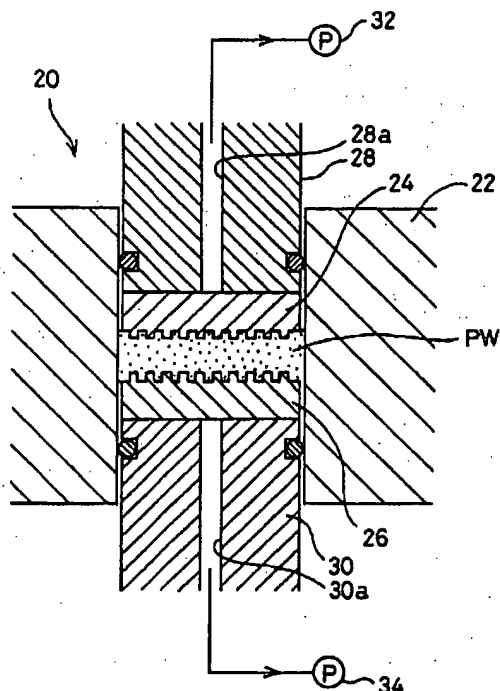
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用集電体の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 材料に気泡を残すことなく圧縮成形することで、剥離や膨れのない良質の集電体を製造する。

【解決手段】 上型 24 と下型 26 との間に集電体材料である熱膨張黒鉛粉末をセットする。その後、真空ポンプ 32、34 をオン状態にして、上型 24、下型 26 およびダイス型 22 で囲まれるキャビティ部の減圧を開始する。続いて、上スライド 28 を下方に、下スライド 30 を上方に移動して、上型 24 および下型 26 に圧力をかけることにより、熱膨張黒鉛粉末を圧縮成形する。こうして、キャビティ部を減圧しつつ圧縮成形することにより、集電体を形成する。この結果、熱膨張黒鉛粉末内に気泡を残すことなく圧縮成形することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体材料を成形用の型の内部に充填して、該型により前記集電体材料を圧縮成形することにより、燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、

前記型による圧縮成形を、前記型の内部を減圧しつつ行なう工程を備えることを特徴とする燃料電池用集電体の製造方法。

【請求項2】 集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、

所定形状の成形用の第1の型の内部に前記集電体材料を充填して、該第1の型の内部を減圧しつつ該第1の型により前記集電体材料を圧縮成形する工程と、
前記集電体の形状に対応した成形用の第2の型の内部に前記工程により成形された材料を充填して、前記第2の型により当該材料を圧縮成形することにより、前記集電体を形成する工程とを備えることを特徴とする燃料電池用集電体の製造方法。

【請求項3】 集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造装置において、

前記集電体の形状に対応した成形用の型を備え、前記集電体材料を前記型の内部に充填した状態で前記型により前記集電体材料を圧縮成形する圧縮手段と、
前記圧縮手段による圧縮成形の実行時に、前記型の内部を減圧する減圧手段とを備えることを特徴とする燃料電池用集電体の製造装置。

【請求項4】 請求項3記載の燃料電池用集電体の製造装置であって、

前記集電体材料は、熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料であり、

前記型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、

さらに、前記凸部は、

テーパ角が10度以上となる抜きしろと、

0.2mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える燃料電池用集電体の製造装置。

【請求項5】 請求項3記載の燃料電池用集電体の製造装置であって、

前記集電体材料は、天然黒鉛粉末とバインダを有する材料であり、

前記型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、

さらに、前記凸部は、

テーパ角が15度以上となる抜きしろと、

0.3mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える燃料電池用集電体の製造装置。

【請求項6】 集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造装置におい

て、

所定形状の成形用の第1の型を備え、前記集電体材料を前記第1の型の内部に充填した状態で前記第1の型により前記集電体材料を圧縮成形する第1圧縮手段と、

前記第1圧縮手段による圧縮成形の実行時に、前記第1の型の内部を減圧する減圧手段と、

前記集電体の形状に対応した成形用の第2の型を備え、前記第1圧縮手段により成形された材料を前記第2の型の内部にセットした状態で前記第2の型により圧縮成形する第2圧縮手段とを備えることを特徴とする燃料電池用集電体の製造装置。

【請求項7】 請求項6記載の燃料電池用集電体の製造装置であって、

前記集電体材料は、熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料であり、

前記第2の型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、

さらに、前記凸部は、

テーパ角が10度以上となる抜きしろと、

0.2mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える燃料電池用集電体の製造装置。

【請求項8】 請求項6記載の燃料電池用集電体の製造装置であって、

前記集電体材料は、天然黒鉛粉末とバインダを有する材料であり、

前記第2の型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、

さらに、前記凸部は、

テーパ角が15度以上となる抜きしろと、

0.3mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える燃料電池用集電体の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、集電体材料を圧縮成形することにより、燃料電池に備えられる集電体を製造する、燃料電池用集電体の製造方法および製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、燃料の有しているエネルギーを直接電気的エネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、通常、電解質膜を挟んで一对の電極を配置するとともに、一方の電極の表面に水素等の燃料ガスを接触させ、また他方の電極の表面に酸素を含有する酸素含有ガスを接触させ、このとき起こる電気化学反応を利用して、電極間から電気エネルギーを取り出すようにしている。燃料電池は、燃料ガスと酸素含有ガスが供給されている限り高い効率で電気エネルギーを取り出すことができる。

【0003】ところで、こうした燃料電池は、電解質膜と一对の電極とからなる接合体を複数積層することで、

高出力を実現している。このため、燃料電池は、通常、接合体と接合体との境に集電体と呼ばれる部材を配置して、複数の接合体を直列接続する構造としている。

【0004】こうした集電体は、熱膨張黒鉛を材料として、それを型に充填して、その型に圧力をかけることにより製造される（特開昭59-75562号公報）。この製造方法により、電気伝導性、耐食性、熱伝導性に優れ、かつガス不透過性を満たす集電体が製造される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記従来の技術では、次のような理由で良質の集電体を製造することができなかった。というのは、集電体の材料となる熱膨張黒鉛は、嵩高い粉末状のものであることから、型に材料を充填する際に、材料内にどうしても気泡が発生してしまう。このため、気泡が残されたまま材料は圧縮成形されることになり、製造された集電体は、表面が膨れたり、層状に剥離したりする。

【0006】この発明の燃料電池用集電体の製造方法および製造装置は、こうした問題に鑑みてなされたもので、気泡が残されたことに起因する剥離や膨れのない良質の集電体を製造することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】前述した課題を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0008】第1の発明の燃料電池用集電体の製造方法は、集電体材料を成形用の型の内部に充填して、該型により前記集電体材料を圧縮成形することにより、燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、前記型による圧縮成形を、前記型の内部を減圧しつつ行なう工程を備えることを特徴としている。

【0009】この構成によれば、型による圧縮成形を、型の内部を減圧しつつ行っていることから、型の内部に充填される集電体材料に気泡を残すことなく圧縮成形を行なうことができる。このため、剥離や膨れのない集電体を製造することができる。

【0010】第2の発明の燃料電池用集電体の製造方法は、集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、所定形状の成形用の第1の型の内部に前記集電体材料を充填して、該第1の型の内部を減圧しつつ該第1の型により前記集電体材料を圧縮成形する工程と、前記集電体の形状に対応した成形用の第2の型の内部に前記工程により成形された材料を充填して、前記第2の型により当該材料を圧縮成形することにより、前記集電体を形成する工程とを備えることを特徴としている。

【0011】この構成によれば、最初の工程で第1の型の内部を減圧しつつ行っていることから、第1の型の内部に充填される集電体材料に気泡を残すことなく圧縮成形を行なうことができる。このため、最初の工程と後の

工程を経て製造される集電体は、剥離や膨れのないものとなる。また、この構成によれば、減圧のために第1の型をボアスな型とした場合、その第1の型による高圧の加圧が困難となるが、この構成のように2つの工程で集電体材料を圧縮成形することにより、高圧な圧縮成形が可能となる。このため、集電体の充填性の向上を図ることができる。

【0012】第3の発明の燃料電池用集電体の製造装置は、集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造装置において、前記集電体の形状に対応した成形用の型を備え、前記集電体材料を前記型の内部に充填した状態で前記型により前記集電体材料を圧縮成形する圧縮手段と、前記圧縮手段による圧縮成形の実行時に、前記型の内部を減圧する減圧手段とを備えることを特徴としている。

【0013】この構成によれば、圧縮手段による圧縮成形の実行とともに、型の内部が減圧手段により減圧される。このため、型の内部に充填される集電体材料に気泡を残すことなく圧縮成形を行なうことができる。したがって、剥離や膨れのない集電体を製造することができる。

【0014】上記第3の発明の燃料電池用集電体の製造装置において、前記集電体材料は、熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料であり、前記型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、さらに、前記凸部は、テーパ角が10度以上となる抜きしろと、0.2mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える構成とすることができる。

【0015】この構成によれば、集電体材料として熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料を用いた場合における離型する際の不良の発生を防止することができる。したがって、集電体の成形性の向上を図ることができる。

【0016】上記第3の発明の燃料電池用集電体の製造装置において、前記集電体材料は、天然黒鉛粉末とバインダを有する材料であり、前記型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、さらに、前記凸部は、テーパ角が15度以上となる抜きしろと、0.3mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える構成とすることができる。

【0017】この構成によれば、集電体材料として天然黒鉛粉末とバインダを有する材料を用いた場合における離型する際の不良の発生を防止することができる。したがって、集電体の成形性の向上を図ることができる。

【0018】第4の発明の燃料電池用集電体の製造装置は、集電体材料を圧縮成形して燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造装置において、所定形状の成形用の第1の型を備え、前記集電体材料を前記第1の型の内部に充填した状態で前記第1の型により前記集電体材料を圧縮成形する第1圧縮手段と、前記第1圧縮

手段による圧縮成形の実行時に、前記第1の型の内部を減圧する減圧手段と、前記集電体の形状に対応した成形用の第2の型を備え、前記第1圧縮手段により成形された材料を前記第2の型の内部にセットした状態で前記第2の型により圧縮成形する第2圧縮手段とを備えることを特徴としている。

【0019】この構成によれば、第1圧縮手段により、第1の型の内部を減圧しつつ第1の型による圧縮成形を行っていることから、第1の型の内部に充填される集電体材料に気泡を残すことなく圧縮成形を行なうことができる。このため、第1圧縮手段および第2圧縮手段を経て製造される集電体は、剥離や膨れのないものとなる。また、この構成によれば、減圧のために第1の型をボラスな型とした場合、その第1の型による高圧の加圧が困難となるが、この構成のように2つの圧縮手段により集電体材料を圧縮成形することにより、高圧な圧縮成形が可能となる。このため、集電体の充填性の向上を図ることができる。

【0020】上記第4の発明の燃料電池用集電体の製造装置において、前記集電体材料は、熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料であり、前記第2の型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、さらに、前記凸部は、テーパ角が10度以上となる抜きしろと、0.2mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える構成とすることができる。

【0021】この構成によれば、集電体材料として熱膨張黒鉛粉末もしくは熱膨張黒鉛粉末を含有する材料を用いた場合における第2の型を離型する際の不良の発生を防止することができる。したがって、集電体の成形性の向上を図ることができる。

【0022】上記第4の発明の燃料電池用集電体の製造装置において、前記集電体材料は、天然黒鉛粉末とバインダを有する材料であり、前記第2の型は、前記集電体に溝を形成するための凸部を備え、さらに、前記凸部は、テーパ角が15度以上となる抜きしろと、0.3mm以上のアールの角部を持つ突端部とを備える構成とすることができる。

【0023】この構成によれば、集電体材料として天然黒鉛粉末とバインダを含有する材料を用いた場合における第2の型を離型する際の不良の発生を防止することができる。したがって、集電体の成形性の向上を図ることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【0025】まず、第1実施例としての燃料電池用集電体の製造方法により製造された集電体を使用した固体高分子型燃料電池10の構成について先に説明する。図1は、この固体高分子型燃料電池10の構造図である。こ

の図に示すように、固体高分子型燃料電池10は、電解質膜11と、この電解質膜11を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極としてのカソード12およびアノード13と、このサンドイッチ構造を両側から挟みつつカソード12およびアノード13とで材料ガスおよび燃料ガスの流路を形成する集電体15とを備える。

【0026】電解質膜11は、高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。ここでは、米国E. I. デュポン社製の商標名ナフィオン(Nafion)を使用する。カソード12およびアノード13は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボクロスにより形成されており、このカーボクロスの表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金等を担持したカーボン粉が塗布されている。

【0027】白金を担持したカーボン粉は次のような方法で作成されている。塩化白金酸水溶液とチオ硫酸ナトリウムを混合して、亜硫酸白金錯体の水溶液を得る。この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水を滴下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出させる。次に担体となるカーボンブラック(例えばVulcan XC-72(米国のCABOT社の商標)やデンカブラック(電気化学工業株式会社の商標))を添加しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド状の白金粒子を付着させる。次に溶液を吸引ろ過または加圧ろ過して白金粒子が付着したカーボンブラックを分離した後、脱イオン水(純水)で繰り返し洗浄した後、室温で完全に乾燥させる。

【0028】次に、凝集したカーボンブラックを粉碎器で粉碎した後、水素還元雰囲気中で、250℃～350℃で2時間程度加熱することにより、カーボンブラック上の白金を還元するとともに、残留していた塩素を完全に除去して、白金を担持したカーボン粉が完成する。ここでは、カーボンブラックの重量に対して白金の重量が20[%](重量%)になるようにして制作している。

【0029】集電体15は、緻密質のカーボンプレートにより形成されている。集電体15には、直線状あるいは格子状に延びる複数のリブが形成されており、このリブとカソード12の表面とで材料ガスである酸素含有ガスの流路をなす酸素含有ガス流路15aを形成し、また、上記リブとアノード13の表面とで燃料ガスである水素ガスと水蒸気との混合ガスの流路をなす水素含有ガス流路15bを形成する。なお、この集電体15の製造方法については後ほど詳しく説明する。

【0030】以上説明した電解質膜11、カソード12、アノード13および集電体15が固体高分子型燃料電池10の単一セルの構成であり、実際には、集電体15、カソード12、電解質膜11、アノード13、集電体15をこの順に複数組(図1では2組)積層して、固

体高分子型燃料電池10は構成されている。なお、互いに隣接する二つのセルの接合部に位置する集電体は、一方の面に酸素含有ガス流路15aを備え、他方の面に水素含有ガス流路15bを備えるもので、一つの集電体で両側のセルの流路を兼ねる。

【0031】こうした構成の固体高分子型燃料電池10の集電体15の製造方法について、以下、詳しく説明する。なお、この集電体15は、次のようにして製造された熱膨張黒鉛の粉末を材料として製造される。天然の鱗片状の黒鉛粉末を用意し、この黒鉛粉末を濃硫酸や濃硝酸および混酸などに浸して、黒鉛粉末を湿式酸化させる。その後、この黒鉛粉末を900℃以上の高温で急速加熱すると、黒鉛の結晶構造における層間の距離が50～500倍に膨張して、嵩密度0.005～0.05[g/cm³]の熱膨張黒鉛の粉末が形成される。この熱膨張黒鉛粉末を材料として集電体15が製造される。

【0032】図2は、その集電体15の製造に使用される集電体製造装置としてのプレス治具20の断面形状を示す構成図である。図2に示すように、プレス治具20は、筒形状のダイス型22と、このダイス型22内に嵌入される上型24および下型26と、上型24に固定され上型24を上下に移動する上スライド28と、下型26に固定され下型26を上下に移動する下スライド30とを備える。

【0033】上型24および下型26は、焼結金属製のボラス型(気孔径約7[μm]、気孔率25[%])であり、集電体15の形状に対応した押圧面の形状を有している。即ち、集電体15には、酸素含有ガス流路15a、水素含有ガス流路15bを構成するリブが形成されていることから、このリブを形成するための凸部24a、26aを上型24および下型26の押圧面は備える。なお、図3に示すように、この凸部24a、26aは、抜きしろ部分のテーパ角θが10度以上(この実施例では20度)であり、突端部の角部のアールRが0.2[mm]以上(この実施例では0.2[mm])である。

【0034】上スライド28および下スライド30は、図示しない移動機構と接続されており、上下に移動する。この結果、上スライド28および下スライド30の先端に固定された上型24および下型26は押されて、上型24と下型26との間にセットされる熱膨張黒鉛粉末が圧縮成形される。上スライド28および下スライド30には、縦軸方向に延びるエア抜き用の貫通孔28a、30aがそれぞれ設けられている。両貫通孔28a、30aには、真空ポンプ32、34がそれぞれ接続されており、これら真空ポンプ32、34を駆動することで、両貫通孔28a、30aの他端に接する上型24および下型26から、上型24、下型26およびダイス型22で囲まれるキャビティ部を減圧する。なお、上型

24および下型26は、貫通孔を有してはいないが、前述したようにボラス型であることから、上記キャビティ部の減圧は、上型24および下型26の表面全体から減圧することが可能である。

【0035】また、上スライド28および下スライド30には、摺動部を密封するリング36、37が設けられている。

【0036】以上のように構成されたプレス治具20を用いた集電体15の製造方法について、次に詳しく説明する。図4は、その製造方法の手順を示すフローチャートである。図4に示すように、まず、下スライド30を上方に移動することにより、下型26をダイス型22内の所定位置にセットする(ステップS100)。ここで、所定位置とは、ダイス型22の縦方向の中心より若干低い位置に下型26の表面がくるような位置で、図2の1点鎖線で示す位置である。次いで、下型26の上に集電体材料である熱膨張黒鉛粉末を置き(ステップS110)、上型24をダイス型22内の所定位置にセットする(ステップS120)。ここで、所定位置とは、熱膨張黒鉛粉末が上型24と下型26とで軽く挟み込まれるような位置で、図2の1点鎖線で示す位置である。

【0037】その後、真空ポンプ32および真空ポンプ34をオン状態にして、上型24、下型26およびダイス型22で囲まれるキャビティ部の減圧を開始する(ステップS130)。続いて、上スライド28を下方に、下スライド30を上方に移動して、上型24および下型26に圧力をかけることにより、熱膨張黒鉛粉末を圧縮成形する処理を実行する(ステップS140)。このときのプレス治具20の状態を図5に示した。図5に示すように、熱膨張黒鉛粉末PWは、上型24および下型26により圧縮成形される。

【0038】この圧縮成形処理では、2[ton/cm²]以上の圧力がかけられる。また、この圧縮成形処理の最中には、ステップS130でオン状態となった真空ポンプ32、34により上型24および下型26間のキャビティ部の減圧がなされている。このときのキャビティ部の真空度は、圧縮率P×760[torr]以下となるように、真空ポンプ32、34は運転されている。ここで、圧縮率Pは、成形後の空隙率を成形前の空隙率で割ったものである。

【0039】図4に戻り、ステップS140で、圧縮成形処理が終了すると、その後、真空ポンプ32、34をオフ状態とし(ステップS150)、この製造方法の工程を終了する。この結果、酸素含有ガス流路15aおよび水素含有ガス流路15bを構成する直線状のリブを備える集電体15が熱膨張黒鉛粉末から製造される。

【0040】以上詳述したように、この第1実施例では、上型24、下型26およびダイス型22に囲まれるキャビティ部を真空ポンプ32、34で減圧しつつ、上型24および下型26による圧縮成形処理を行なってい

る。このため、集電体材料である熱膨張黒鉛粉末内に気泡を残すことなく圧縮成形を行なうことができる。従来、材料内に気泡が残ると、脱型後、成形体内部に閉じ込められた大気圧以上の気泡が膨張して、成形体は表面が膨れたり、層状に剥離したりするが、上述のように気泡を残すことなく圧縮生成することができることから、表面の膨れや剥離のない集電体15を製造することができる。

【0041】また、上述したように減圧しつつ圧縮成形を行なうことで、加圧スピードの向上を図ることもできる。この結果、成形サイクルタイムを大幅に短縮できるという効果も奏する。

【0042】また、この実施例では、上述したように成形圧力は、2 [ton/cm²] 以上となっていることにより、成形体密度はほぼ飽和状態となり、図6に示すように、曲げ強度も良好な値を示す。

【0043】本発明の第2実施例について、次に説明する。この第2実施例は、第1実施例の固体高分子型燃料電池10と同じ構成の燃料電池に関するもので、その固体高分子型燃料電池10に使用される集電体15の成形方法が第1実施例と相違する。

【0044】この第2実施例における集電体の製造方法は、第1実施例のように1度の圧縮工程で成形するのではなく、成形圧力の比較的低い1段目の圧縮工程と成形圧力の高い2段目の圧縮工程との2度の圧縮工程で成形を行なうものである。

【0045】図7は、この第2実施例の集電体の製造方法の手順を示すフローチャートである。図7に示すように、この製造方法の工程は、1段目の圧縮工程と2段目の圧縮工程とを備える。処理が開始されると、まず、1段目の圧縮工程に移り、その1段目の圧縮工程で使用する第1のプレス治具を用意する(ステップS200)。図8に、この第1のプレス治具310を用いて熱膨張黒鉛粉末PWを押圧圧縮している状態を示したが、この図8に示すように、第1のプレス治具310は、第1実施例で使用したプレス治具20とほぼ同じ構成で、ダイス型322、上型324、下型326、上スライド328、下スライド330および真空ポンプ332、334を備える。第1実施例のプレス治具20と相違する点は、上型324および下型326が、その押圧面が第1実施例のように製造しようとする集電体の形状に対応したものではなく、単なる平面の形状をしていることにある。

【0046】こうした構成の第1のプレス治具310を使用して、第1実施例のステップS100ないしS150と同様な処理を実行する。まず、下型326を所定位置にセットし(ステップS210)、熱膨張黒鉛粉末PWを下型326の上に置き(ステップS220)、上型324を所定位置にセットする。次いで、真空ポンプ332、334をオン状態にし(ステップS240)、上

型324および下型326に圧力をかけて圧縮成形処理を実行する(ステップS250)。

【0047】なお、この圧縮成形処理では、2 [ton/cm²] 以下の圧力、好ましくは、0.5~1 [ton/cm²] の圧力がかけられる。なお、真空ポンプ332、334で減圧されるキャビティ部の真空度は、第1実施例と同じ、圧縮率 $P \times 760$ [torr] 以下にしている。

【0048】かかる構成のステップS200からステップS250までの1段目の圧縮工程の結果、熱膨張黒鉛粉末PWが圧縮成形されて、平板形状の成形板が形成される。

【0049】1段目の圧縮工程の処理が終了すると、次いで、2段目の圧縮工程に移り、その2段目の圧縮工程で使用する第2のプレス治具を用意する処理を行なう(ステップS260)。

【0050】図9に、この第2のプレス治具410を用いて熱膨張黒鉛粉末PWを押圧圧縮している状態を示したが、この図9に示すように、第2のプレス治具410は、ダイス型422、上型424、下型426、上スライド428および下スライド430を備える。この第2のプレス治具410は、第1実施例のプレス治具20と比較して、キャビティ部内を減圧する構成を備えていない点が相違し、上スライド428および下スライド430を移動することにより、上型424および下型426に圧力をかけて、上型424および下型426に挟まれた材料を圧縮成形するものに過ぎない。

【0051】なお、上型424および下型426は、剛性の高い緻密な金型(例えば、SKD製の型)であり、集電体15の形状に対応した押圧面の形状を有している。この押圧面には、リブを形成するための凸部があるが、この凸部は、第1実施例と同様に、抜きしろ部分のテーパ角 θ が10度以上(この実施例では20度)であり、突端部の角部のアールRが0.2 [mm] 以上(この実施例では0.2 [mm]) である。

【0052】こうした構成の第2のプレス治具410を使用して、まず、下型426を所定位置にセットし(ステップS210)、次いで、上記第1のプレス治具310で成形した板を下型426の上に置き(ステップS220)、上型424を所定位置にセットする。この結果、その成形板は上型424と下型426とで軽く挟み込まれた状態となる。次いで、上型424および下型426に圧力をかけて上記成形板を圧縮成形する処理を行なう(ステップS250)。なお、この圧縮成形処理では、3 [ton/cm²] 以上の圧力がかけられる。

【0053】かかる構成のステップS260からステップS295までの2段目の圧縮工程の結果、1段目の圧縮工程で得られた成形板を圧縮成形することにより、ガス流路を構成するリブを備える集電体15が形成される。

【0054】以上詳述したように、この第2実施例で

は、上型324、下型326およびダイス型322に囲まれるキャビティ部を真空ポンプ332、334で減圧しつつ、1段目の圧縮工程を行なっている。このため、熱膨張黒鉛粉末PW内に気泡を残すことなく圧縮成形がなされる。従って、第1実施例と同様に、表面の膨れや剥離のない集電体15を製造することができ、さらには、加圧スピードをアップして成形サイクルタイムの短縮を図ることもできる。

【0055】また、この実施例では、成形圧力の比較的低い1段目の圧縮工程と成形圧力の高い2段目の圧縮工程との2度の圧縮工程で成形を行なっていることから、高圧な圧縮成形が可能となる。即ち、第1のプレス治具310に使用される上型24および下型26は、ボーラス型であることから、剛性の上で、3 [ton/cm²] 以上の加圧は困難であるが、この実施例のように、2段目の圧縮工程で3 [ton/cm²] 以上の高圧の加圧を行なうことで、高圧な圧縮成形を実現することができる。このため、リブの先端まで充分充填された良好な集電体15を成形することができる。

【0056】なお、前記第1実施例および第2実施例では、上型24、424および下型26、426の押圧面には、リブを形成するための凸部があるが、この凸部は、前述したように、抜きしろ部分のテーパ角 θ が10

度以上（この実施例では20度）で、突端部の角部のアールRが0.2 [mm] 以上（この実施例では0.2 [mm]）となっている。この構成により、集電体15を離型する際の不良の発生を防止することができる。したがって、集電体15の成形性の向上を図ることができる。

【0057】上記凸部における抜きしろ部分のテーパ角 θ と突端部の角部のアールRとは、集電体15の材料によって、その好ましい大きさが相違する。即ち、第1および第2実施例のように熱膨張黒鉛粉末を用いた材料と、天然黒鉛粉末にバインダを添加した材料とにより好ましい大きさが相違する。また、上記凸部における上記テーパ角 θ は、成形しようとする流路溝の種類によっても、その好ましい大きさが相違する。即ち、第1および第2実施例のように直線状のリブから構成されるストレート溝の場合と、立方体形状の凸部を縦横に規則正しく並べて構成される格子溝の場合とにより上記テーパ角 θ は好ましい大きさが相違する。

【0058】以上のような関係を踏まえて各場合における好ましいテーパ角 θ とアールRとを以下の表1に示した。

【0059】

【表1】

		熱膨張黒鉛粉末	天然黒鉛粉末 +バインダ
抜きしろの テーパ角 θ	ストレート溝	10度以上	15度以上
	格子溝	15度以上	20度以上
突端部アールR		0.2以上	0.3以上

【0060】この表1に示す条件を満たす上型および下型を使用することで、前述したように、成形性に優れた集電体を製造することができる。また、そのような上型および下型を使用することは、成形性の向上のほかに、集電体のリブ部の充填性を向上し、その結果、リブ部の座屈強度の向上にも寄与する。

【0061】第2実施例で示した圧縮成形の方法を用い、第2のプレス治具410の上型424および下型426の抜きしろ部分のテーパ角 θ を変更して製造した集電体について、面圧40 [kg/cm²] で押圧したときのリブの撓み量を測定したので、その結果を図10のグラフに示した。このときの集電体材料は熱膨張黒鉛粉末とし、第1のプレス治具310による成形圧力は1 [ton/cm²]、第2のプレス治具410による成形圧力は3 [ton/cm²] とし、また、集電体15に形成する流路溝は縦横1 [mm] 幅の格子溝とした。

【0062】図10から判るように、集電体材料が熱膨張黒鉛粉末であり、流路溝が格子溝であるとき、テーパ角 θ が15度以上になると、リブの撓み量が急激に小さくなる。

【0063】天然黒鉛粉末にバインダ（熱硬化性樹脂）10 [%] を添加した材料を集電体材料として、上記例と同様な方法（第2のプレス治具410による成形圧力だけは1 [ton/cm²] に変えた）で集電体を製造し、その集電体についても面圧40 [kg/cm²] で押圧したときのリブの撓み量を測定した。図11はその測定結果を示すグラフである。

【0064】この図11から判るように、集電体材料が天然黒鉛粉末にバインダ10 [%] を添加したものであり、流路溝が格子溝であるとき、テーパ角 θ が20度以上になると、リブの撓み量が急激に小さくなる。

【0065】図10および図11で示したこれらの試験結果は、表1に示す条件を満たす上型および下型を使用することでリブ部の座屈強度の優れた集電体を成形することができることを裏付ける。

【0066】以上本発明のいくつかの実施例について説明してきたが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。例えば、固体高分子型の燃料電池に換えて、りん酸型のも

の、あるいは熔融炭酸塩型の燃料電池に用いられる集電体を製造する構成としてもよい。

【0067】また、集電体材料を熱膨張黒鉛粉末に換えて、熱膨張黒鉛粉末に熱硬化性樹脂を配合した材料を用いた構成としてもよい。この熱膨張黒鉛粉末に熱硬化性樹脂を配合した材料を用いて第2実施例で示す2段の圧縮工程を行なう場合、1段目の圧縮工程では、加熱処理は施さず、2段目の圧縮工程で加熱処理を施すことで、熱硬化性樹脂の硬化を行なうようにする。

【0068】さらに、上型24、324および下型26、326を焼結金属製のポーラス型に換えて、セラミックス製のポーラス型を用いる構成としてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例の製造方法で製造される集電体を使用した固体高分子型燃料電池10の構成図である。

【図2】その製造方法に使用される集電体製造装置としてのプレス治具20の断面形状を示す構成図である。

【図3】上型24および下型26に形成される凸部の形状を示す説明図である。

【図4】集電体の製造方法の手順を示すフローチャートである。

【図5】押圧圧縮を行っている状態のプレス治具20の断面形状を示す構成図である。

【図6】成形圧力と集電体の曲げ強度との関係を示すグラフである。

【図7】第2実施例の集電体の製造方法の手順を示すフローチャートである。

【図8】第2実施例における押圧圧縮を行っている状態の第1のプレス治具310の断面形状を示す構成図である。

【図9】第2実施例における押圧圧縮を行っている状態の第2のプレス治具410の断面形状を示す構成図である。

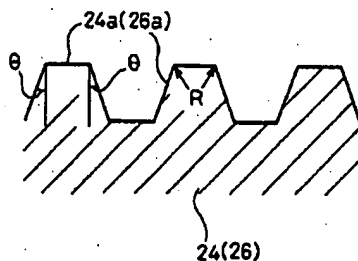
【図10】熱膨張黒鉛粉末から製造した集電体について、型の凸部の抜きしろ部分のテーパ角 θ を変更したときのリブの撓み量の変化を示すグラフである。

【図11】天然黒鉛粉末にバインダを添加した材料から製造した集電体について、型の凸部の抜きしろ部分のテーパ角 θ を変更したときのリブの撓み量の変化を示すグラフである。

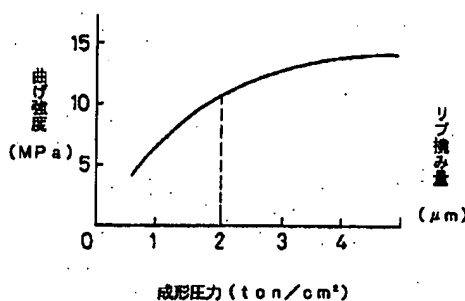
【符号の説明】

- 10…固体高分子型燃料電池
- 11…電解質膜
- 12…カソード
- 13…アノード
- 15…集電体
- 15a…酸素含有ガス流路
- 15b…水素ガス流路
- 15b'…水素含有ガス流路
- 20…プレス治具
- 22…ダイス型
- 24…上型
- 26…下型
- 28…上スライド
- 28a、30a…貫通孔
- 30…下スライド
- 32、34…真空ポンプ
- 36、37…Oリング
- 310…第1のプレス治具
- 322…ダイス型
- 324…上型
- 326…下型
- 328…上スライド
- 330…下スライド
- 332、334…真空ポンプ
- 410…第2のプレス治具
- 422…ダイス型
- 424…上型
- 426…下型
- 428…上スライド
- 430…下スライド

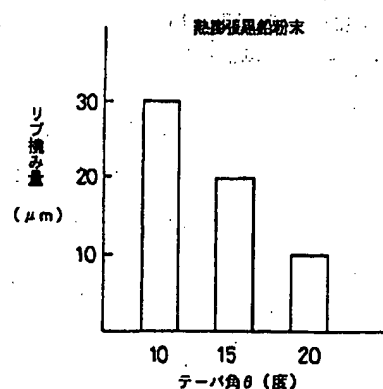
【図3】



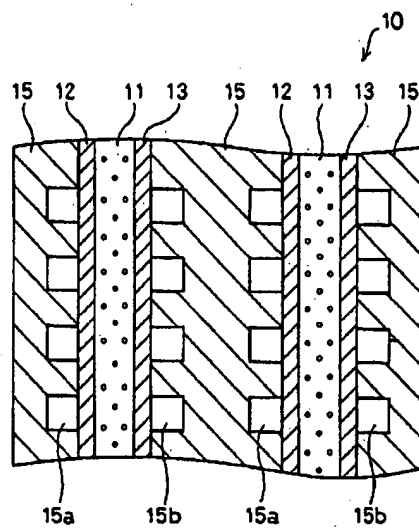
【図6】



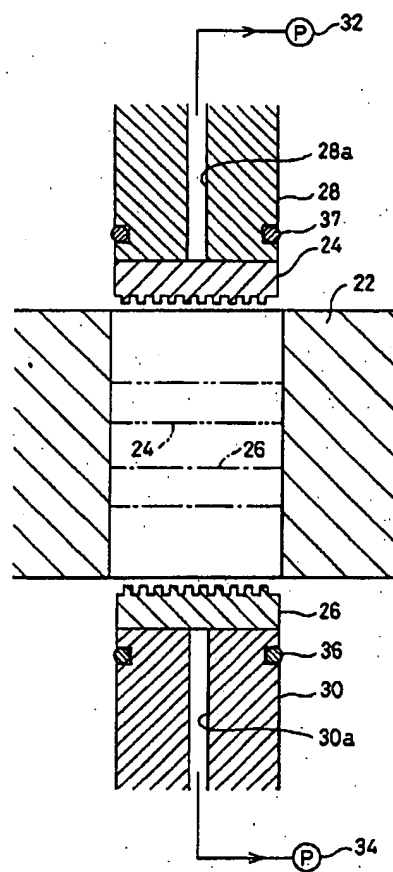
【図10】



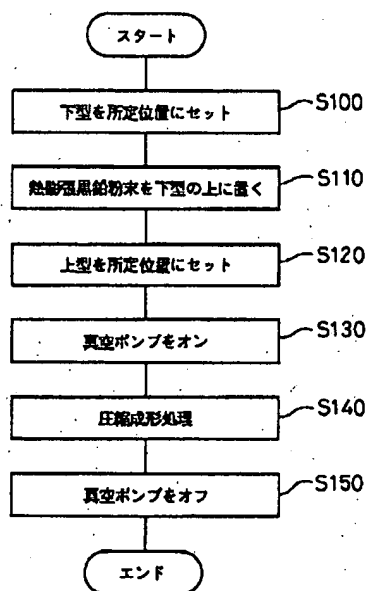
【図1】



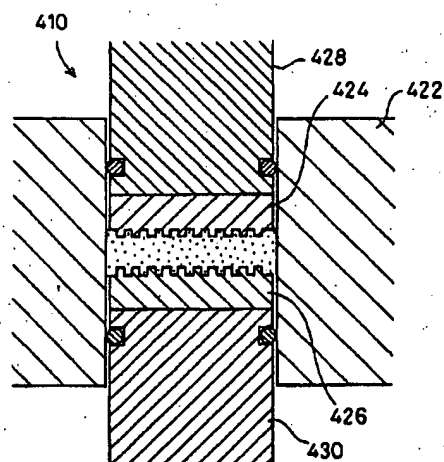
【図2】



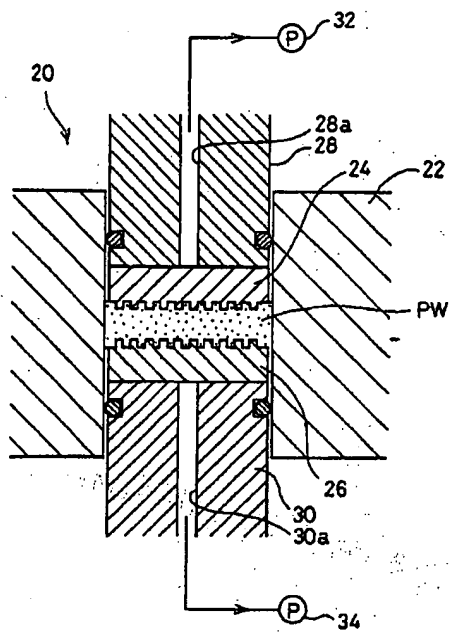
【図4】



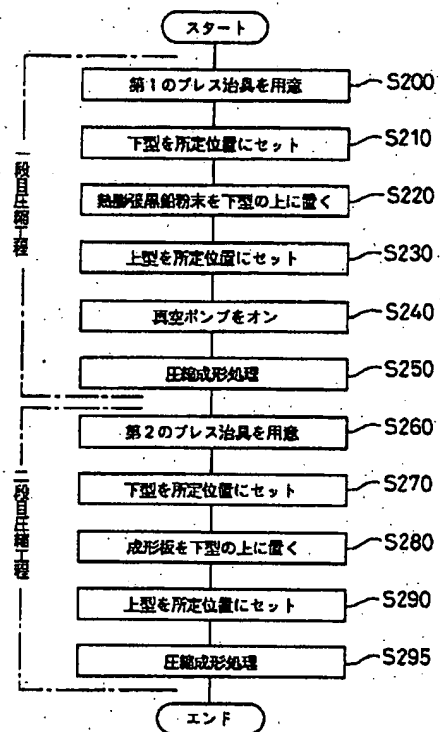
【図9】



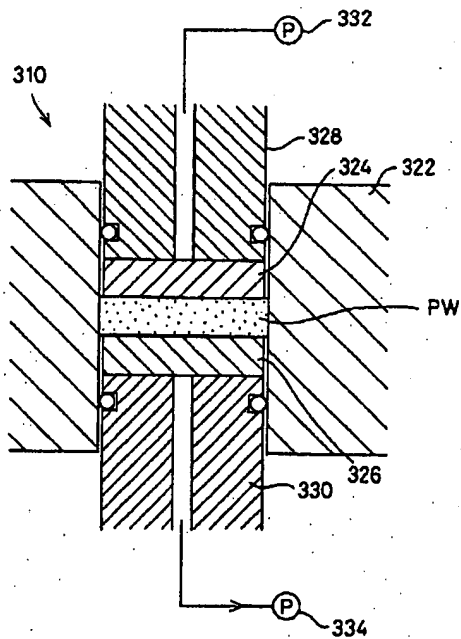
【図5】



【図7】



【図8】



【図11】

